

②特願昭47-63968 ③特開昭48-16880

④公開昭48(1973) 3. 3 (全7頁)

審査請求 無

①日本国特許庁

# 公開特許公報

優先権主張  
アメリカ合衆国 1971年7月1日 第159021号

特許 願 (2) (後記なし)

昭和47年6月26日

(2098円) 特許庁長官 殿

優先権証明書補充 号

1 発明の名称 酸化性劣化に対し安定化された組成物

2 発明者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州10510 プリアル  
クリフマン アセダドライブ 416

氏名 マルチン デクスター (ほか2名)

3 特許出人

住所 スイス国バーゼル市 クリベックストラッセ 141

名称 テバ・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト

代表者 アンドレ ヘーン

同 アーノルド ザイラー

国籍 スイス国

4 代理人

住所 東京都千代田区神田駿河台1の2

馬車高倉会館 電話(291)9721~3

氏名 (6271) 馬 俊 美 (ほか1名)

47 063968

方式 審査 ①

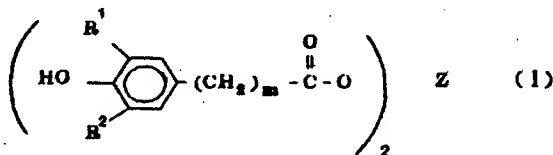
明 細 書

1 発明の名称

酸化性劣化に対し安定化された組成物

2 特許請求の範囲

酸化性劣化を受けやすい有機物質と次式I:



(式中、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はそれぞれ炭素原子1乃至4個を有するアルキル基を被わし、

m は1または2を被わし、そして

Z は炭素原子8乃至12個を有するアルキレン-カルボニルオキシ-アルキレン基を被わす。)

で被わされる安定剤化合物とから成ることを特徴とする酸化性劣化に対し安定化された組成物。

3 発明の詳細な説明

(1)

庁内整理番号

6575 41

6660 48

6692 48

6970 48

5821 48

6847 48

6714 45

6794 46

②日本分類

13A B21

2511A231・21

2511C111・12

2511D4

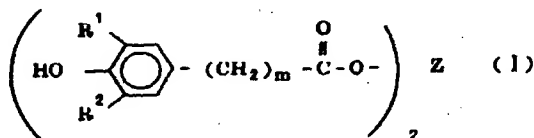
2511C312

2511B21

2511D1

18 E21

本発明は熱的、酸化性及び/または化学的による劣化を受けやすい有機物質の安定剤として次式I:



(式中、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はそれぞれ炭素原子1乃至4個を有するアルキル基を被わし、

m は1または2を被わし、そして

Z は炭素原子8乃至12個を有するアルキレン-カルボニルオキシ-アルキレン基を被わす。)

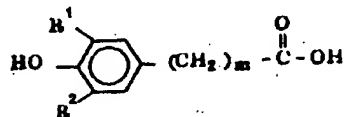
で被わされるオキシ-アルキルオキシアルカノエートの5, 5-ジアルキル-4-オキシフェニルアルカン酸エステルを使用することに関するものである。

式Iで被わされる化合物において、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とはそれぞれ同一もしくは異なる炭素原子

(2)

1乃至4個を有するアルキル基、すなわちメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、第2-ブチル、イソブチルまたは第3-ブチル基を被わす。

本発明に使用される化合物は、オキシアルキルオキシアルカノエート、例えば3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル 3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネートと、次式：



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $m$  は式1で与えられた意味を有する。)

で表わされるジアルキル-4-オキシフエニルアルカン酸誘導体とのエステル化により生成される。後者の誘導体は遊離酸、その酸ハライド例えば酸塩化物もしくは酸共化物か、またはその酸無水物でもよい。遊離酸を使用する場合に、エステル化反応は、殊しくは酸触媒の存

(3)

ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート；ポリアセタール；ポリステレン；ポリエチレンオキシド；及びブタジエンとステレンとの共重合体を含有する耐衝撃性ポリステレン及びアクリロニトリル、ブタジエン及び／またはステレンの共重合体により生成された共重合体のような共重合体が含まれる。

本発明に使用される化合物で安定化される他の物質は、脂肪族エステル型の潤滑油、すなわちジ-(2-エチルヘキシル)アセレート、ペンタエリトリットテトラカプロエートなど；動植物性油、例えばアマニ油、脂肪、牛脂、豚脂、落花生油、大豆肝油、ヒマシ油、ヤシ油、トウモロコシ油、綿実油、など；炭化水素物質例えばガソリン、鉱油、燃料油、乾性油、切削液、ロウ、樹脂、など、加防酸の塩、例えば石けんなどを含む。

一般に、本発明の安定剤は安定化される組成物の約0.005多乃至約1.8重量多が使用されるが、それは特定の基質及び応用により変化する

(4)

在下に、不活性の非水性有機溶剤中で行われる。酸ハライドまたは酸無水物が使用される場合には、酸受体、例えばピリジンもしくはトリエチルアミンと一緒に不活性の非水性有機溶剤もまた使用するのが望ましい。

式1で表わされる5,5-ジアルキル-4-オキシフエニルアルカン酸誘導体は、常態で酸化性及び熱的劣化を受けやすい有機物質の安定剤として有用である。このような有機物質には、合成有機重合体物質、例えばビニルハライドの重合もしくはビニルハライドと不飽和重合性化合物、例えばビニルエステル、2,β-不飽和ケトン、α,β-不飽和アルデヒド及び不飽和炭化水素、例えばフタジエン及びステレンとの共重合体により生成されたビニル樹脂；ポリ-α-オレフィン例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブレンなど、

(ポリ-α-オレフィンの共重合体を旨む。)；ホリウレタン及びホリアミド例えばホリヘキサメチレンアジフアミド及びホリカプロラクタム；

(4)

る。有利な範囲は約0.05乃至約5多、そして殊に0.05多乃至約2多である。上記化合物は特にポリオレフィン、例えばポリプロピレン及びポリエチレンの安定化に有用である。上記化合物は重合前もしくは重合後、または例えばホットミルによる普通の加工操作中配合してもよく、そして次に組成物は押出成形、圧縮成形などによりフィルム、繊維、フィラメント、中空球などに成形される。上記化合物の熱安定性は、一般に割合の高熱にかけると上記加工操作中の組成から重合体を有利に安定化する。上記安定剤はまた適切な溶剤に溶解され、そしてフィルム、繊維、フィラメントなどの表面に塗布されて有効な安定性を付与する。

上記化合物はまた、他の添加物、例えば酸化防止剤、有機物質などの0.01乃至2重量多の量のイネウ-含有エステル、例えばジステアリル-β-チオジプロピオネート(DSTDP)、ジラウリル-β-チオジプロピオネート(DLTDP)、硬脂酸降下剤、腐食及び防錆防止剤、

(5)

分散剤、解乳化剤、アワ止メ剤、カーボンブラック、ゴムコンパウンディングに使用される促進剤及び他の薬剤、可塑剤、色安定剤、ジ-及びトリ-アルキル-及び-アルキルフエニルホスファイト、熱安定剤、紫外線安定剤、染料、顔料、金属キレート剤、ダイサイト (dyesite) などと一緒に使用される。しばしば、これら、特にイオウ含有エステル、ホスファイト及び/または紫外線安定剤の混合物は、特定の応用においては個々の成分の性質により予期される結果よりも優れた結果を生ずる。

次の例は本発明を更に例示する。多は重量部を収める。

## 実施例 1

3-オキシ-2, 2-ジメチルプロピル-  
(3-オキシ-2, 2-ジメチル-プロピ  
オネート)-ビス-[3-(5', 5'-ジ-  
第3-ブチル-4'-オキシフエニル)プロ  
ピオネート]  
乾燥ベンゼン50g中に3-オキシ-2, 2

(7)

## 実施例 2

同様に、実施例1におけると実質的に同様の方法で、3-(5', 5'-ジ-第3-ブチル-4'-オキシフエニル)プロピオニクロライドの代りに、次の酸塩化物の当量を使用する。

- 3-(5', 5'-ジメチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフエニル)-プロピオニクロライド、
  - 3-(5', 5'-ジメチル-4'-オキシフエニル)プロピオニクロライド、
  - 3-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフエニル)アセチルクロライド、
- かくしてそれぞれ次のものが得られる：

- 3-オキシ-2, 2-ジメチルプロピル-  
(3-オキシ-2, 2-ジメチルプロ  
ピオネート)-ビス-[3-(5'-  
メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキ  
シフエニル)プロピオネート]
- 3-オキシ-2, 2-ジメチルプロピル

(8)

-ジメチルプロピル-3-オキシ-2, 2-  
ジメチルプロピオネート 9.8gを溶解し、  
そして乾燥ピリジン4.5gを含有する溶液  
を、乾燥ベンゼン50g中に3-(5', 5'-  
ジ-第3-ブチル-4'-オキシフエニル)プロ  
ピオニクロライド27.9gを溶解した液  
で、室温で2時間攪拌器下で処理した。

25℃の環境温度で1昼夜攪拌した後、上  
部混合物を濾過し、そして母液を逐次的に水、  
2N-水酸化ナトリウム及び飽和塩化ナトリ  
ウムで洗滌した。有機相液を分子ふるい(リ  
ンデ4A)上で乾燥し、そして中性アルミナ  
102.6gから成る床を通過させた。生成物  
留分を混合し、溶剤をストリップし、そして  
125℃/0.1mm圧力で留分にまで乾燥  
した。生成物は無定形であつた。

分析 ( $C_{44}H_{60}O_8$  に対し)：

	計算値	測定値
炭素：	72.89%	72.84%
水素：	9.45%	9.54%

(9)

(3-オキシ-2, 2-ジメチルプロ  
ピオネート)-ビス-[3-(5', 5'-  
ジメチル-4'-オキシフエニル)プロ  
ピオネート]

- 3-オキシ-2, 2-ジメチルプロピル  
(3-オキシ-2, 2-ジメチルプロ  
ピオネート)-ビス-(5'-メチル  
-5'-第3-ブチル-4'-オキシフエ  
ニル)アセテート。

化合物は45~70℃で軟化する。

分析 ( $C_{46}H_{52}O_8$  に対し)：

	計算値	測定値
炭素：	70.56%	70.70%
水素：	8.55%	8.60%

## 実施例 3

安定化されていないポリプロピレン粉 (ヘ  
ルキュレスプロファグクス6501) を、3-  
オキシ-2, 2-ジメチルプロピル-(3-  
オキシ-2, 2-ジメチルプロピオネート)-  
ビス-[3-(5', 5'-ジ-第3-ブチル

(10)

4'-オキシフェニル)プロピオネート] 0.20重量部と充分に混合する。更に同一安定剤0.1重量部及びジステアリルテオジプロピオネート(DSTDP)0.3重量部を含有するポリプロピレン試料を調製した。次に上記混合物を2本ロール・ミルで102℃で10分間混練りし、その後で安定化ポリプロピレンをミルからシートを形成し、そして冷却させた。

次に上記混練りポリプロピレンシートを切断し、そして水圧プレスで温度210℃、圧力140.6 kg/cm<sup>2</sup> (2,000 lb/in<sup>2</sup>)で7分間プレスする。得られた厚さ0.655 mm (25ミル)のシートを150℃で押込通気炉内で耐促進老化性を試験した。結果を表1に示す。

00

ル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-[3-(5'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート]0.5部を単独またはDSTDPと混合して使用しても、安定化ポリプロピレン組成物が得られる。

## 実施例4

安定化されていないナイロン-6,6ペレット[テタル(Zytel)101、ジュボン]500部を、キチン・エイド・ミキサー(Kitchen Aid Mixer)に入れる。混合しながら、塩化メチレン20ml中に1,2-ビス-[3-(3,5-ジ-第3-ブチル-オキシフェニル)-プロピオンアミド]エタン2.5部(0.5部)を溶解した液を徐々に添加する。次にリン酸ナトリウム(0.5部、0.1部)を水20mlに溶解し、そして酸化防止剤溶液を添加し、そして大部分の塩化メチレンを蒸発させた後、混合しながらナイロンペレットに徐々に添加する。安定化ペレットを80℃

00

## 添 加 物

150℃で耐老化  
老化までの時間

3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-[3-(5',5'-ジ-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート]0.2部 640

3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-[3-(5',5'-ジ-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート]0.1% + 0.5部 DSTDP 1250

未安定化ポリプロピレン 5

DSTDP単独 0.5部 <20

\*フェノール系酸化防止剤用共力  
剤

上記データは、本発明の酸化防止剤を添加すると、ポリプロピレンの安定化に有意な増加を明らかに示す。

3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-[3-(5',5'-ジメチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート]0.5部  
または3-オキシ-2,2-ジメチルプロピ

00

及び<1部で4時間乾燥する。

上記ポリアミド化合物を315.5℃(600F)で0.655mm(1/4in)の型を通して押出成形し、該押出成形物を水冷し、そしてベレットに切る。ナイロンスクリューを取付けた19mm(3/4in)のブラベンダー押出成形機を使用する。ベレットを80℃及び<1部で4時間乾燥する。

乾燥ベレットを290℃及び24.6 kg/cm<sup>2</sup>(350 psi)で3分間127×127×0.05(5×5×0.05in)のフィルムにプレスする。型を速かに水冷プレスに移し、そして24.6 kg/cm<sup>2</sup>で2~3分間保持する。

圧縮成形ナイロン-6,6フィルムの試料(2.2部)を150℃で24時間の時間空気循環回転炉内で老化させる。老化及び非老化重合体試料の1.1部を酸溶液の粘度を25℃で測定する。安定剤の有効性は非老化後の比粘度の多保持、発色、及び重量保持で判断する。安定化ポリアミドは、非老化後、安定化され

00

ていないポリアミドよりもよりよい粘度、色彩保持及び実質的に重量減が少ない。

## 実施例 5

水白色の精製された（米渠局法級）鉱油（BBSO PRIMOLD）を安定化し、そして次の試験条件下に試験する。

3-オキシ-2, 2-ジメチルプロピル-  
(3-オキシ-2, 2-ジメチルプロピオ-  
ネート)-ビス-(5'-メチル-5'-第3-ブ  
チル-4'-オキシフェニル)-アセテート  
0.1重量部を含有する上記鉱油の試料(10g)  
を、窒素中でそして大気圧で酸素を充滿したス  
ライ(Sligh)型酸化プラスチックに入れる。そ  
の後で、該プラスチックを密封して、プラスチック中  
の試料により酸素が吸収されるにつれて圧力  
変化を測定する水銀圧力計を有する系を形成  
する。次に150℃で与えられる最高圧力に  
して、圧力計がプラスチック内で500 mmHgの  
圧力の減少を記録するまで、試料を150℃  
で加熱する。この試験の結果は、安定剤を含有

06

該フィルムを、乾燥機はがし、そして切り取  
き、そして次に温度163℃、圧力140.6  
kg/cm<sup>2</sup>(2,000 psi)で7分間プレスして、  
均一の厚さ0.635 mmのシートを成形する。  
次に上記シートを約1.02×1.5 cm(4×0.5 in)  
の断片にする。次に該断片の1部をインス  
ロン引張り試験機(Instron Engineering  
Corporation)で伸びの長さを測定する。残  
部は75℃で6週間押込通風炉内で老化させ、  
そしてその後で伸びの試験をする。安定化ポ  
リステレン樹脂は安定化されていない樹脂よ  
りもその伸びの性質をより多く保持した。

## 実施例 7

予め窒素雰囲気下に貯蔵されたゴム100g  
を含有するSBRエマルジョン[Texas U. 6  
から入手した20号SBR(Synpol 1500)]  
500 ccをビーカーに入れ、そして激しく攪  
拌する。該エマルジョンのpHを、0.5N  
NaOH溶液を使用して、10.5に調整する。

上記エマルジョンに2.5号NaCl溶液50 cc

07

有する試料に対しては酸化抵抗性の増加を示  
す。

## 実施例 6

エラストマー（すなわちブタジエン-ステ  
レン）を含有する耐衝撃性ポリステレン樹脂  
は、3-オキシ-2, 2-ジメチルプロピル-  
(3-オキシ-2, 2-ジメチルプロピオ  
ネート)-ビス-(5'-メチル-5'-第3-ブ  
チル-4'-オキシフェニル)プロピオネ-  
ト) 0.1重量部を配合することにより、伸び  
の性質の減少に対して安定化される。下記試  
験条件下に、安定化された樹脂はそのもとの  
伸びの性質の高さを保持するが、安定化され  
ていない樹脂はより値かの伸びの性質しか保  
持しない。安定剤の量が0.05部を使用したと  
しても、安定性の実質的改善が目される。

安定化されていない樹脂をクロロホルムに  
溶解し、そして次に安定剤を添加し、その後  
で混合物をガラス板上に流し込み、そして溶  
剤を蒸発させると均質なフィルムを形成し、

08

を添加する。塩酸でpH 1.5に調整された  
6号NaCl溶液を、激しく攪拌しながら加  
えて添加する。pHが4.5に達したときに、  
ゴムは凝固しはじめ、そして均一な凝結を維  
持するたぐい添加速度を緩める。pHが3.5に  
達したときに、酸性6号NaCl溶液の添加を  
停止する。pH 3.5で凝固した凝固ゴムスラ  
リーを1/2時間攪拌する。

凝固したゴムをテーズ・クロスで押通して  
分離し、そして蒸留水ですすぐ。新しく蒸留  
した水で3回連続洗滌した後、凝固ゴムを最  
初は25 mmHgで、そして最後に真空中に  
(<1 mm) 40~45℃で恒重となるまで乾  
燥する。

上記乾燥ゴム2.5gをブラベンダー・ミキ  
サー中で125℃で窒素雰囲気下に加熱し、  
そしてそれに混合しながら3-オキシ-2, 2-  
ジメチルプロピル-(3-オキシ-2, 2-  
ジメチルプロピオネート)-ビス-(5'-  
(5', 5'-ジ-第3-ブチル-4'-オキシフ

09

エニル) フロビオネート) 125g (0.5g) を添加する。上記組成物を5分間混合し、その後で冷却し、そして125℃で  $127 \times 127 \times 0.07$  cm (5×5×0.025 in) の板に圧縮成形する。

上記板をアルミニウム板上にのせ、そして乾燥空気炉内で100℃で96時間加熱する。老化及び非老化ゴム試料の0.5多トルエン抽出率を25℃で測定する。安定剤の有効性は非老化試料比結核の多保持、発色及びゲル含量により判断する。安定化ゴムは非老化後安定化されていないゴムよりもより良好な粘度、色彩保持及びより少ないゲル含量を有する。

3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-(3-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート)または類似するアセテート誘導体を、上記安定剤の代りに上記ゴム組成物中に使用

(4)

ジシアンジアミドだけを含有するポリアセタールの安定化されていない試料を同様に試験し、そして結果は上記化合物を含有する組成物は安定化されていない組成物よりも実質的により安定であることを示す。

## 実施例 8

線状ポリエチレン及び3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)アセテート) 10重量部から成る組成物を調製する。上記組成物を射出成形して引張り棒を成形し、そして該棒を120℃で乾燥空気炉内に入れる。安定化されていない線状ポリエチレンから成形されたものと異なり、本発明の組成物から成形された引張り棒は、実質的に長時間その引張り強さを保持する。

## 実施例 10

新しく蒸留したシクロヘキセンを、それに3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-

(5)

しても、同様の結果が得られる。

## 実施例 8

散スカベンジャーシシアンジアミド0.1gを含有するポリアセタール樹脂50gに、3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-(3-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート) 0.5gを添加する。上記添加物を含有する樹脂を、ブラベンダープラスターレコーダー中で200℃で7分間混練りする。上記混練りされた混合物をその後215℃及び246g/cm<sup>2</sup>で90秒間プレスして1.02mm (40mil)のシートとし、次に速やかに246g/cm<sup>2</sup>で低圧プレス中で布面する。次に上記安定化シートを接触圧で2分間、そして215℃及び211g/cm<sup>2</sup> (300psi)で3分間再成形して3.0×5.7×0.5mm (1 1/2×2 1/4×1/2 mil)の板とする。得られた板は140℃で押込乾燥炉内で促進老化に対する抵抗性を試験する。

(6)

(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-(3-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート) 0.05重量部を添加して安定化する。シクロヘキセン中における上記安定剤の有効性は、ASTM D 525-55酸化試験で試験する。安定化されていないシクロヘキセンは安定化シクロヘキセンと比較して、より短時間内に酸化される。

## 実施例 11

ジイソアミルアジベートを含有する潤滑剤に、3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-(3-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート) 2重量部を配合することにより、安定化高価潤滑油が調製される。上記安定化組成物は、陸軍規格MIL-I-7808cに記載の試験方法により、空気及び金属触媒の存在下に175℃で加熱して安定化されていない潤滑

(7)

剤と比較される。7.2時間後に、安定剤を含有しない空試験は安定化潤滑油よりもより多くのスラッジを含有し、そしてより高い粘度を有する。

特許出願人

デバ・ガイヤー・アクチエンゲゼルシャフト

代理人

号 優 美  
(ほか1名)

5. 添付書類の目録

- |                |       |
|----------------|-------|
| (1) 明 細 書      | 1 通   |
| (2) 委任状及び訳文    | 各 1 通 |
| (3) 優先権証明書及び抄訳 | 通 完   |
| (4) 願 書 副 本    | 1 通   |

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発 明 者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10977  
スプリングヴァーリイ ブルー・ジエイ・ストリート 1

氏名 ジョーン デイ スピグアック

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10468

ブロンクス デヴィッドソン・アベニュー 2608

氏名 デヴィッド ハーバート スタインバーグ

(2) 代 理 人

住所 東京都千代田区神田駿河台1の2

馬事畜産会館

氏名 (6861) 専 経 夫

